# PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURE THE SAME

Publication number: JP2001253772 (A)

Publication date: 2001-09-18

Inventor(s): MURAKAMI KENJI; ITO KEISUKE; O SHOKO

Applicant(s): KYOCERA CORP

Classification:

- international: C04B35/49; H01L41/187; H01L41/24; C04B35/49; H01L41/18; H01L41/24;

(IPC1-7): C04B35/49; H01L41/187; H01L41/24

- European:

**Application number:** JP20000066696 20000310 **Priority number(s):** JP20000066696 20000310

#### Abstract of JP 2001253772 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric porcelain composition of a PbZrO3-PbTiO3 component system which has a high electrical machine coupling coefficient and low dielectric constant and may be fired at a low temperature. SOLUTION: The piezoelectric porcelain composition is constituted by using PbZrO3-PbTiO3-Pb(Zn1/3Sb2/3)O3 as an essential component and incorporating elements Li, Bi and Cu in a range 0 wt.%<Li2CO3&lt;1.0 wt.%, 0 wt.%&lt;Bi2 O3&lt;1.0 wt.% and 0 wt.%&lt;CuO&lt;2.0 wt.%, respectively in terms of Li2CO3, Bi2O3 and CuO therein.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

1 of 1 4/16/2009 6:03 PM

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-253772 (P2001-253772A)

(43)公開日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(51) Int.Cl.7	識別記	F I		テーマコード(参考)
C 0 4 B	35/49	C 0 4 H	35/49	P 4G031
H01L	41/187	H01I	. 41/18	101F
	41/24		41/22	Α

審査請求 未請求 請求項の数2 〇1. (全6 頁)

		審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)			
(21)出願番号	特願2000-66696( P2000-66696)	(71)出願人 000006633			
(22)出願日	平成12年3月10日(2000.3.10)	京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地			
		(72)発明者 村上 健司 静岡県袋井市宇刈673番地12号			
		(72)発明者 伊藤 恵介 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株			
		式会社鹿児島国分工場内 (72)発明者 王 小興			
		静岡県浜松市蜆塚3丁目22-1 静岡大学 浜松国際交流会館312号室			
		Fターム(参考) 4G031 AA11 AA12 AA25 AA26 AA32			
		AA34 AA35 AA37 BA10 GA02 GA11			

# (54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法

# (57)【要約】

【課題】高電気機械結合係数、低誘電率であるととも に、低温での焼成が可能な $PbZrO_3-PbTiO_3$ 組成系の圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb$ (Zn $_{1/3}$   $Sb_{2/3}$ ) $O_3$ を主体とし、LiEBiならびにCuの元素をそれぞれ $Li_2CO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、CuOに換算して、O重量%< $Li_2CO_3$ <1. O重量%<0 重量%<0重量%<0 重量%<0 重量%<

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Zn_{1/3} Sb_{2/3})O_3$ を主体とし、Li、Bi、及びCuの元素をそれぞれ $Li_2CO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、CuOに換算して、O重量% $< Li_2CO_3 < 1$ . O重量%< O重量% $< Bi_2O_3 < 1$ . O重量%< O0

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高電気機械結合係数、低誘電率の電気的特性を有するとともに、低温焼成が可能な $PbZrO_3-PbTiO_3$ 組成系の圧電磁器組成物及びその製造方法に関するものであり、例えば、超音波応用振動子、超音波モータ、圧電アクチュエータ等を構成する素子として好適なものである。

# [0002]

【従来の技術】従来、圧電効果によって発生する変位を 機械的駆動源として利用したものに、超音波応用振動 子、超音波モータ、圧電アクチュエータ等があり、メカ トロニクスの分野においても注目されているものの1つ である。

【0003】例えば、積層型圧電アクチュエータは、電極としての導体ペーストを印刷した圧電材料からなるグリーンシートを積み重ねた複数枚の積層体を焼結一体化して構成したものであり、磁性体にコイルを巻いた従来の電磁式アクチュエータと比較して、消費電力や発熱量が少なく、応答速度に優れるとともに、変位量が大きく、寸法及び重量が小さい等の優れた特徴を有し、近年注目されているインクジェットプリンタヘッド等に利用されている。そして、これら圧電アクチュエータ等を構成する圧電材料としては、 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 組成系の圧電磁器組成物が用いられていた。

【0004】ところで、上述した圧電アクチュエータ等の用途が拡大するに伴い、より高速で繰り返し機械的変位が得られるとともに、消費電力が少なく、発熱の少ないものが要求されており、そのためには上記圧電磁器組成物の圧電特性の中でも電気機械結合係数が高く、誘電率が低く、さらに繰り返し変位させても劣化のない耐久性に優れたものが望まれている。即ち、電気機械結合係数が高く、誘電率が低い圧電磁器組成物を用いることで

電気エネルギーを機械エネルギーへ効率よく変換することができ、圧電素子の消費電力が少なく発熱が小さいことから省エネルギー化に適した圧電アクチュエータを得ることができる。

【 OOO5 】このような目的に合致する圧電磁器組成物 として、 $PbZrO_3-PbTiO_3$  組成系に、 $Pb(Zn_{1/3}-Sb_{2/3})O_3$  を第3成分として固溶させたもの を本件出願人は既に提案している(特開平7-4512 4号公報参照)。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】ところが、 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 組成系に $Pb(Zn_{1/3}-Sb_{2/3})O_3$ を固溶させた従来の圧電磁器組成物は、焼成温度が $1200\sim1300$ ℃と高温であるため、積層型圧電アクチュエータのように圧電磁器組成物と電極とを共に焼結させて一体化しようとすると、上記焼成温度範囲で耐え得る電極材料が少なく、例えばPtやPdなど非常に高価な金属を用いなければならないといった課題があった。

【0007】しかも、焼成温度が高いとそのための設備 も必要となり、結果として安価な製品を提供することが できなかった。

#### [0008]

【発明の目的】本発明の目的は、 $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Zn_{1/3}-Sb_{2/3})O_3$ が持つ高い電気機械結合係数を大きく低下させることなく、誘電率を更に下げることができ、かつ低温での焼成が可能な圧電磁器組成物とその製造方法を提供することにある。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】そこで、本件発明者等は、前記目的を達成するため、 $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Zn_{1/3}-Sb_{2/3})O_3$ を主体とする圧電磁器組成物について鋭意研究を繰り返したところ、他の成分として、Li、Bi、及びCuの3成分を含有させることによって上記課題を一掃できることを見出し、本発明に至った。

 したものを所定形状に成形し、しかる後、900~10 00℃の温度で焼成するようにしたものである。 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器組成物は、主体がPb $ZrO_3$ -Pb $TiO_3$ -Pb $TiO_3$ -Pb $TiO_3$ のらなることを特徴とし、Pb $ZrO_3$ -Pb $TiO_3$ (以下、PZTという。)に、Pb $(Zn_{1/3}$  Sb $_{2/3}$ )  $O_3$ となる組成を第3成分として固溶させることで、圧電特性の中でも電気機械結合係数を高くすることができ、さらに一定荷重を繰り返し作用させても圧電特性の劣化を抑制して耐久性を向上させることができる。【0013】ここで、主体がPb $ZrO_3$ -Pb $TiO_3$ -Pb $(Zn,Sb)O_3$ からなるとは、PbO-部がSrやBaで置換されたものや、第4成分としてPb $(Ni_{1/2}$   $Te_{1/2})O_3$ が固溶したものなどを含むことを言う。

【 0014 】 具体的には、組成式を $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y$ ( $Zn_{1/3}$   $Sb_{2/3}$ ) $_aZr_bTi_{1-a-b}O_3$ と表した時、x, y, a, bが $0 \le x \le 0$ . 14、 $0 \le y \le 0$ . 14、0 < x + y、0.  $01 \le a \le 0$ . 12、0.  $43 \le b \le 0$ . 58を満足するものや、組成式を $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y$ ( $Zn_{1/3}$   $Sb_{2/3}$ ) $_a$ ( $Ni_{1/2}$   $Te_{1/2}$ ) $_cZr_bTi_{1-a-b-c}O_3$ と表した時、x, y, a, b, cが $0 \le x \le 0$ . 14、 $0 \le y \le 0$ . 14、0 < x + y、0.  $01 \le a \le 0$ . 12、0.  $43 \le b \le 0$ . 58、0.  $002 \le c \le 0$ . 02 を満足するものを用いることができる。

【0015】ここで、 $Tio(Zn_{1/3} Sb_{2/3})$ による置換量ae0.12以下とするのは、置換量ae8くすると、電気機械結合係数を大きくすることができるのであるが、置換量aが0.12を越えると誘電損失が大きくなり過ぎるために好ましくないからである。なお、置換量aが0.01未満となると電気機械結合係数を大きくする効果が得られず、また圧電変形に伴って繰り返し加わる応力や熱による特性劣化が大きくなるため好ましくない。その為、置換量ak0.01 expression = ae12 の範囲にあることが良い。

【0016】また、PZTを主成分とした圧電磁器組成物は、 $PbZrO_3$ と $PbTiO_3$ の固溶比率を変化させると電気機械結合係数の極大値を示すMPB(組成相境界)が存在し、超音波応用振動子、超音波モータ、圧電アクチュエータ等の素子としては、このMPB及びその近傍の組成値を用いることが良い。そして、このMPBは置換量xや置換量aの量により変化するため、置換量 bの値を置換量xや置換量aの組成範囲内でMPBを捉える組成、即ち、 $0.43 \le b \le 0.58$ とすることで MPBを捉えることができる。

【0017】さらに、本発明は、PZT-Pb(Zn<sub>1/3</sub>  $Sb_{2/3}$ ) $O_3$ に対し、他の成分としてLi、Bi、及びCuの3成分を含有することを特徴とする。

【0018】即ち、他の成分として含有させるLi、Bi、及びCuの3成分は、ZrやTiと置換し易いイオン半径を有するとともに、融点が低く、いずれも焼結の初期から中期にかけて低温で液相を形成して焼結を促進させ、焼結の終期では主体をなす $PZT-Pb(Zn_{1/8}-Sb_{2/8})O_8$ の元素と置換して結晶格子中へ入り込んで焼結されるため、圧電磁器組成物の焼成温度を1000で以下にまで下げることができる。

【0019】ただし、強誘電性を持たない液相成分がそのまま粒界に残ると焼結後における圧電磁器組成物の電気機械結合係数を著しく劣化させることになる。しかしながら、本件発明者等の研究によれば、PZT-Pb( $Zn_{1/3}$   $Sb_{2/3}$ ) $O_3$ に、Li 、Bi 、及びCuの 3成分を含有させることにより、焼成温度を下げるだけでなく、PZT-Pb( $Zn_{1/3}$   $Sb_{2/3}$ ) $O_3$ が有する高い電気機械結合係数を維持しながら、誘電率を下げることができることを知見した。

【0020】そして、これらの効果は、LiやBiあるいはCuの元素を単独又は2成分だけ含有させただけでは得ることができず、また、3成分を含有させても各成分を $Li_2CO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、CuOに換算した時に、 $Li_2CO_3$ が $1.0重量%以上、<math>Bi_2O_3$ が1.0重量%以上となると、圧電磁器組成物の電気機械結合係数が大きく低下することを突き止めたのである。

【0021】その為、他の成分として含有させるLi、Bi、及びСuの元素は、Li $_2$ СО $_3$ 、Ві $_2$ О $_3$ 、Сuのに換算して、0重量%<Lі $_2$ СО $_3$ <1.0重量%<0重量%<0重量%<CuО<2.0重量%の範囲で含有することが重要であり、これらの範囲で3成分を含有させることにより、高い電気機械結合係数を維持しながら、比誘電率を2900以下にまで下げることができ、しかも1000℃以下の温度で焼成することができる。その結果、圧電アクチュエータ等の製造において、PtやPdと比較して安価なAgを主体とする電極材料、特にAgを90%以上含む電極材料を使用することができるとともに、圧電アクチュエータとして用いた場合、低消費、小発熱でありながら高速で変位させることができる。

【0022】ところで、このような本発明の圧電磁器組成物を製造する方法としては、例えば、出発原料として  $Pb_3O_4$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、ZnO、 $Sb_2O_3$ と、必要に応じて $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、NiO、 $TeO_2$ の 各粉末を秤量混合し、次いでこの混合物を脱水、乾燥したあと、 $850\sim900$ °で1 $\sim$ 3時間仮焼し、粉砕してPZT-Pb( $Zn_{1/3}$   $Sb_{2/3}$ ) $O_3$ を主体とする仮焼粉を製作する。そして、この仮焼粉に対して $Li_2$   $CO_3$ と $Bi_2O_3$ 及びCuOの粉末を所定量加えて混合する。そして、これらの混合物から泥しょうを作製してテープ成形法、押出成形法、鋳込成形法にて成形体を得

るか、あるいは上記混合物を造粒乾燥して顆粒を製作し、型内に充填して一軸加圧成形法や等加圧成形法にて所定形状に成形体を形成する。しかる後、得られた成形体を大気雰囲気中や酸素雰囲気中にて900~1000 ℃、好ましくは920~980℃の温度で、数時間程度焼成することにより得ることができる。

#### [0023]

【実施例】原料粉末として $Pb_3O_4$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、ZnO、 $Sb_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ の各粉末を、Pbが0. 90モル、Zrが0. 49モル、Tiが0. 44モル、Znが0. 02モル、Sbが0. 05モル、Baが0. 02モル、Srが0. 08モルの比率になるよう秤量し、ボールミルにて 24 時間湿式混合した。次いでこの混合物を脱水、乾燥した後、900℃で3時間仮焼して仮焼粉を得た。

【0024】この仮焼粉をICP発光分光分析によって 組成分析を行ったところ、組成式が $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y(Zn_{1/3}-Sb_{2/3})_aZr_bTi_{1-a-b}O_3(x:0.08, y:0.02, a:0.07, b:0.49)で 表されるものであった。$ 

【0025】次に、この仮焼粉に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及びCu O粉末を表1 に示す割合で添加し、ボールミルで24 時間湿式粉砕し、さらに有機バインダーを添加混練したあと乾燥、造粒して顆粒を得た。そして、得られた顆粒を1.5 t/ $\text{cm}^2$ の圧力で直径20 mm、厚さ

2mmの寸法からなる円板状に一軸加圧成形したあと、 焼成温度を940℃に保って大気雰囲気中にて焼成した。

【0026】しかる後、得られた圧電磁器組成物を厚さ 1mm、幅3mm、長さ12mmの短冊状に加工し、両 面に銀電極を焼き付け、80℃のシリコンオイル中で3 kV/mmの直流電圧を30分間印加して分極処理を行 い試料を得た。

【0027】そして、各試料について、ICP発光分光分析にてLi、Bi, Cuの含有量を $Li_2CO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、Cu O換算にて測定するとともに、電子工業会規格EMAS-6004に基づき圧電特性(電気機械結合係数 $k_{31}$ 、比誘電率 $\epsilon_{33}$  $I/\epsilon_0$ )を測定した。

【0028】なお、判定基準については、表1の試料No.1に示す従来の圧電磁器組成物を基準試料とした時、圧電特性のうち比誘電率が2900以下であり、かつ電気機械結合係数が基準試料の100%以上であるものを□、電気機械結合係数が95%以上、100%未満であるものを○、電気機械結合係数が90%以上、95%未満であるものを△、電気機械結合係数が90%未満であるものを×とし、比誘電率が2900以下でかつ電気機械結合係数が90%以上のものを良好とした。

【0029】それぞれの結果は表1に示す通りである。 【0030】

【表1】

試料		Li,Bi,Cu の含有量		焼成条件	<b>正電特性</b>		判	
		(重量%)		, C×Ft.	koi.	E 45 T/ E 0	定	
No.		Lia CO a Bia O a		CuO		(%)		
*	1	0	0	0	1250×2	40.9	2966	
*	2	0. 2	0	0	940×2	3 3 . 4	1873	×
*	3	0	0.2	0	9 4 0 × 2	焼絲	せず	×
*	4	0	ο.	0.2	940X2	30.2	1820	×
*	5	0.2	0. 2	0	940×2	焼結せず		×
*	8	0	0. 2	0. 2	940×2	31.6	1911	×
*	7	0 2	0	0. 2	940×2	30.7	1904	×
	8	0.2	0.2	0.2	940×2	39.7	2665	0
	9	0.2	0.5	0. 2	940×2	37.3	2 5 3 2	Δ.
»ķ¢	10	0 2	1.0	0. 2	940×2	34.9	2462	×
	1 1	0.2	0.2	0.5	940×2	38.9	2540	0
	1 2	0.2	0. 2	1. 0	9 4 0 × 2	38,4	2343	Δ
	1 3	0.2	0.2	1. 5	940×2	37.3	2 2 1 8	Δ
*	1 4	0, 2	0.2	2. 0	940×2	35.8	1997	×
	15	0, 1	0.1	0.2	9 4 0 × 2	37.4	1955	Δ
	1. 6	0.2	0.1	0.1	.940×2	38.5	2287	Δ
	1 7	0.5	0, 2	0.2	940×2	37.7	2009	Δ.
*	18	1.0	0. 2	0.2	940×2	36.5	1916	×

※は基準試料である。

\*は本発明の範囲外の試料を示す。

k31:電気機械結合係数 ε33T/ε0;比誘電率

【0031】この結果、試料No.3のようにBie単独で含有したもの、試料No.5のようにLieBieの2種類を含有したものでは940で焼結させることができず、1000でも焼結させることができなかった。

【0032】また、試料No. 2,4のようにLi又はCuを単独で含有したもの、試料No. 6,7のようにLi,Bi,Cuのうち2成分を含有したものは、940℃にて焼結させることができたものの、電気機械結合係数は基準試料の82%以下と低いものであった。

【0033】さらに、Li, Bi, Cdの3成分を含有したものでも、試料No. 10, 14, 18のように、Liの含有量がLi $_2$ CO $_3$ 換算で1. 0重量%以上のもの、Biの含有量がBi $_2$ O $_3$ 換算で1. 0重量%以上のもの、CuがCuO換算で2. 0重量%以上のものはいずれも電気機械結合係数が基準試料の90%未満と小さかった。

【0034】これに対し、試料No.8,9,11~13,15~17は、いずれもLi,Bi,Cuの3成分を含有し、その含有量がそれぞれ0<Li $_2$ CO $_3$ <1.0重量%、0<Bi $_2$ O $_3$ <1.0重量%、0<CuO<2.0重量%の範囲にあるため、940℃の低温でも十分に焼結させることができ、また、比誘電率が2900以下であり、かつ電気機械結合係数も基準試料の90%

以上とすることができた。

【0035】この結果より、Li, Bi, Cdo3成分を含有させるとともに、それぞれの含有量を $0<Li_2$   $CO_3<1$ .  $0重量%、<math>0<Bi_2O_3<1$ . 0重量%、<math>0<CuO<2. 0重量%とすれば、<math>PZT-Pb ( $Zn_{1/3}$   $Sb_{2/3}$ )  $O_3$ が有する高い電気機械結合係数を維持しながら、誘電率を下げることができ、かつ100 0 C以下の温度で焼成することができることが判る。

【0036】そして、これらの圧電磁器組成物を圧電アクチュエータ等に用いれば、省エネルギーの素子が得られるとともに、電極材料としてAgーPdやAgーPt(ただし、Agは50重量%以上)、あるいはAg(100重量%)だけを用いることができ、高価なPdやPtの量を大幅に減らすことができるため、安価に製造することが可能となる。

#### [0037]

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、予め用意した $Pb\ Zr\ O_3 - Pb\ Ti\ O_3 - Pb\ (\ Zn_{1/3}\ Sb_{2/3})\ O_3$ を主体とする仮焼粉に対して $Li_2\ CO_3$ と $Bi_2\ O_3$ ならびに $Cu\ O$ の粉末を添加したものを所定形状に成形し、しかる後、その成形体を $9\ O\ \sim 1\ O\ O\ ^{\circ}$ の温度で焼成して、 $Pb\ Zr\ O_3 - Pb\ Ti\ O_3 - Pb\ (\ Zn_{1/3}\ Sb_{2/3})\ O_3$ を主体とし、 $Li\ Bi\ X$ び $Cu\ O$ 元素をそれぞれ $Li_2\ CO_3\ Bi_2\ O_3\ Cu\ O$ 

 ○○○○以下の低温での焼成が可能となる。その為、本発明の圧電磁器組成物を用いれば、消費電力が少なく発熱が小さいながら高速で変位させることができる超音波応用振動子、超音波モータ、圧電アクチュエータ等の製作が可能となり、さらに銀(Ag)を電極材料に用いることができるため、安価に製造することが可能となる。